# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 11 AOUT 1930.

PRÉSIDENCE DE M. Guillaume BIGOURDAN.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Notre Compagnie se trouve, encore une fois, bien durement frappée : notre cher Confrère M. **A.-J. Le Bel** est mort mercredi 6 août au matin, il y a 5 jours, et nous l'avons conduit vendredi à sa dernière demeure.

Il s'est éteint plein d'années, après une très courte maladie; mais depuis assez longtemps il ne sortait pas.

Vous savez qu'il fut un chimiste génial qui, à 27 ans, en 1874, énonça les principes fondamentaux de la Stéréochimie.

A l'École Polytechnique il apprit les Mathématiques et la Chimie; mais il ne devait qu'à lui-même le succès de ses entreprises, tant industrielles que scientifiques.

Avec son oncle, l'illustre Boussingault, il étudie d'abord les bitumes et il se rallie à l'opinion, bien confirmée depuis, qui regarde les pétroles comme produits par l'action de la vapeur d'eau sur des substances métalliques.

Il entre ensuite au laboratoire de Wurtz et il formule et même complète ses brillants principes de chimie, en s'appuyant notamment sur les travaux de Pasteur.

Sur bien des points il eut figure de précurseur, mais la Stéréochimie assure à son nom l'éclat réservé aux noms des fondateurs.

Avec lui c'est presque un autre âge qui nous quitte. Une voix compétente rappellera bientôt ici ses travaux.

Il était né à Pechelbronn (Bas-Rhin) le 21 janvier 1847.

ASTRONOMIE. — *Observations et Coordonnées de la tour de Châtillon.* Note [1] de M. **Bigourdan.**

III. Les observations astronomiques faites à cette tour sont peu nombreuses et sont toutes de Le Monnier. Outre celles relatives à la réfraction, nous ne trouvons que celle de l'éclipse horizontale de Lune du 23 décembre 1768 [2], observée avec la lunette achromatique de $3\frac{1}{2}$ pieds, appartenant au Duc. On avait aussi fait des préparatifs pour y observer le passage de Vénus de 1769, mais l'état du ciel les rendit inutiles

Quant aux observations de réfraction, restées plutôt à l'état de projet, elles avaient pour but de déterminer la réfraction horizontale. Le Monnier voulait [3] appliquer, au moyen d'étoiles circumpolaires, une méthode qu'il vante trop peut-être et qui, d'ailleurs, avait déjà été employée par Picard en 1676 [4] au moyen du Soleil. Bailly [5], l'expose à peu près ainsi : les étoiles boréales, qui, à leur passage inférieur, descendent peu vers l'horizon, coupent celui-ci fort obliquement; « la réfraction qui les élève, les transporte dans un autre cercle diurne, et les fait lever et coucher à d'autres points de l'horizon. En calculant, par les positions connues des étoiles, l'arc intercepté entre les vrais points de leur lever et de leur coucher comme il paraîtrait, s'il n'y avait point de réfraction; en observant la grandeur altérée de cet arc, la différence donnera l'effet même de la réfraction » : il est tel que pour α Lyre, observée de Châtillon, une réfraction plus grande ou plus petite de 1′ diminue ou augmente cet arc de 29′. Tel est, en effet, le nombre donné par Le Monnier et accepté par Bailly, mais il a été contesté par Cagnoli; Delambre [6], montre que Le Monnier avait dû commettre quelque erreur et que le changement est de 8′ au lieu de 29′. Pour appliquer la méthode on établit des repères au Nord, dans les bois de Montmorency, mais il semble qu'on n'alla pas plus loin.

*Coordonnées.* En 1766 (*Mém. Acad.*, 1766, p. 608), Le Monnier donnait 48°.47′.40″ pour la latitude de cette tour, mais en 1768 il l'avait augmentée

---

(1) Séance du 4 août 1930.
(2) *Mém. de l'Acad. des Sc.* pour 1769. *Hist.*, p. 101, et *Mém.*, p. 61.
(3) *Mém. de l'Acad. des Sc.* pour 1766, *Hist.*, p. 104 et *Mém.*, p. 608.
(4) Le Monnier, *Histoire céleste*, p. 205.
(5) *Histoire de l'Astronomie moderne*, III, 1782, p. 94.
(6) *Hist. de l'Astr. au* XVIIIe *siècle*, p. 226.

de 12″,5. La *Conn. des T.* lui a, pendant longtemps, vers 1770-1790, attribué les coordonnées suivantes : $\Delta\mathfrak{L} = 0^m.14^s,0\,O$; $\varphi = +48°.47'.49''$.

Dans les *Mém. Acad.* de 1769, p. 61, Le Monnier donne les nombres ci-après que nous adoptons :

$$\Delta\mathfrak{L} = 3'.30'',3 = 0^m.14^s,02\ O;$$
$$\Delta\varphi = -2303^{\text{toises}},31 = -2'.25'',3; \quad \varphi = +48°.47'.45'',7.$$

## *Projet de transfert de l'Observatoire de Paris à Châtillon.*

Lors de la discussion relative au transfert de l'Observatoire de Paris, en 1868-1869, divers astronomes, et parmi eux Y. Villarceau, préconisaient le plateau de Châtillon (1) pour en construire un nouveau. On avait même décidé d'y faire des observations d'essai, tant au point de vue de l'observation sur le bain de mercure que relativement à l'emploi de forts grossissements. Les premières furent faites par Villarceau et montrèrent que le nadir s'y observait plus facilement qu'à Paris; quant aux secondes, qui auraient nécessité une installation assez coûteuse, elles ne furent pas faites, ce qui fournit ample matière à discussion.

## *Pilier astronomique.*

Pour la nouvelle et dernière mesure de la méridienne de Paris, par le Dépôt de la Guerre, on a établi, au bord Est du plateau de Châtillon, un solide pilier astronomique, où l'on y a fait diverses observations; et pour lui le Service géographique de l'Armée donne les coordonnées suivantes, relatives à notre origine en mètres (nous en déduisons les coordonnées géographiques) :

$$\Delta\mathfrak{L} = 4232^m,1 = 3'.27'',48 = 13^s,83\,O;$$
$$\Delta\varphi = -5216^m,5 = -2'.48'',9; \quad \varphi = 48°.47'.22'',1.$$

*Remarque.* — Je donne ici des détails supplémentaires des Notes précédentes :

*Œuvres de Cagnoli.* — Indiquons enfin la série de ses Ouvrages et Mémoires, ceux-ci publiés surtout dans les *Memorie .... della Società italiana*, in-4°; que nous indiquons par l'abréviation *Mem. Soc. Ital.* :

*Corrections* aux *Tables* de Lalande. *Éphémérides* de Lalande, tome 8.

---

(1) Commission de l'Observatoire. *Procès-verbaux des séances*, Rapport à l'Académie et pièces annexées, 1868-1869, p. 22.

*Méthode pour trouver la situation de l'équateur d'une planète et l'obliquité de l'écliptique par rapport à la rotation du Soleil et de la Lune* (*Mém. des Sav. Étrangers*, 10, 1785, p. 467-476).

*Trigonometria piana e sferica*, 1 vol. in-4°, publiée en même temps en italien et en français; celle-ci fut traduite par N. M. Chompré. 1re édition en 1786; 2e édition italienne, 1804; 2e édition française, 1808. « C'est, dit Lalande, le meilleur ouvrage qu'on ait fait sur la Trigonométrie et sur son application à l'Astronomie. »

*Degli inconveniente che nascono dal regolare gli orologi al tramontar del Sole* o como anche dicesi all' italiana (Venezia, 1787, in-8°).

*Méthode pour calculer les longitudes géographiques d'après l'observation d'éclipses du Soleil ou d'occultations d'étoiles* (Vérone, 1789). Couronnée par l'Académie de Copenhague, prix de 1788.

*Sezione coniche* (Modena, 1801; Turin, 1802, petit in-8°).

*Almanacco*, con diverse notizie astronomiche, 16 volumes 1787-1801, 1805 et 1806.

*Delle stazioni de pianeti* (*Mem. Soc. Ital.*, III, 1786, p. 369-374).

*L'opposizione del nuovo Pianeta* [Uranus] osservata nel 1788. Id. IV, 1788, p. 1-3. Opposition déduite de 3 observations équatoriales de janv. 16, 18 et 20 de 1788.

*Le digressioni di Mercurio e di Venere* in Aprile e Maggio 1788, osservata in Verona. Id. IV, p. 519-529.

*Della longitudine di Verona*, determinata con osservazioni astronomiche. Id. V, 1790, p. 77-87. Ecl. de ⊙ de 1788 et 10 occultations d'étoiles observées en 1788-1789.

*Della latitudine e delle refrazioni di Parigi e di Verona*, e dell' obliquità dell' eclittica. Id. V, p. 259-277.

*Nuovo e sicuro mezzo per riconoscere la figura della terra*. Id. VI, 1792, p. 227-235. Peu remarqué d'abord, ce Mémoire fut réimprimé à Londres par les soins de Baily, en 1819, afin de le distribuer à ses amis. Voir, par exemple, *Bibliothèque universelle* de Genève, Sciences et Arts, 20, p. 165, note.

*Notizie astronomiche* adattate all' uso commune, 2 vol., 1799-1802, in-8°.

*Osservazioni meteorologiche fatte in Verona*. Id. V, p. 1-7; VI, p. 205-210 et VII, 1794, p. 300-304. C'est seulement un résumé; celles des Tomes V à VII sont respectivement des années 1788-89, 1790-91 et 1792-93. Le baromètre était de Mégnié et muni de divers perfectionnements.

*Cose trigonometriche*. Id. VII, 1794. p. 1-56.

*Degli elementi spettanti alla teoria della rotazione solare e lunare*. Id. VIII, 1799, p. 196-213.

*Delle differenza finite* nella trigonometria. Id. Id., p. 214-218.

*Della piú esatta costruzione delle carte geografiche*. Id. Id., p. 658-664.

*Formule per corregger le deviazioni d'un istromento de transiti*. Id. IX, 1802, p. 30-43.

*Catalogo di stelle boreali*. Id. X, 1803, p. 687-732. Voir ci-dessus.

*Supplemento al Catalogo di stelle*. Id. XI, 1804, p. 676-679, avec des corrections.

*Notizie astronomiche* di Germania communicate all' Italia. Id. XIV, 1809, p. 234-236. Ce sont des éléments de la grande comète de 1807 et de 1808 III.

*Problemi sull' equazione dell' orbitá* e sulla eccentricità de' pianeta. *Atti Istit. Nazional Ital*. I, 1806.

*Compendio della trigonometria piana* ad uso degli aspiranti a la Scuela militare in Modena, 1807.

La *Connaissance des Temps* de l'an VII, p. 437-438, contient des occultations d'étoiles observées par Cagnoli en 1792-1794. Il a laissé aussi quelques manuscrits.

M. **Léon Guillet** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de MM. Ch. Berthelot et J. Orcel, intitulé *Les Minerais, leur étude, leur préparation mécanique et la situation économique de la question*, dont il a écrit la *Préface*.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *O terremoto do 1° de novembre de 1735 em Portugal e um estudo demográfico, por* Francisco Luis Pereira de Souza. Volume III. *Distrito de Lisboa*.

2° *Applications de la gravifique einsteinienne*, par M. Th. de Donder (Fascicule XLIII du *Mémorial des Sciences mathématiques*). (Transmis par M. M. Brillouin.)

HYDRODYNAMIQUE. — *Extension du procédé de la représentation conforme aux mouvements à trois dimensions*. Note [1] de M. ALAYRAC.

Un écoulement irrotationnel à deux dimensions est caractérisé par une fonction de la variable complexe dite potentiel complexe qui détermine la fonction potentielle des vitesses et la fonction du courant.

Pour essayer de trouver une propriété analogue, je remarque que les deux fonctions $f$ (fonction potentielle) et $\varphi$ (fonction de courant) jouissent des propriétés suivantes :

1° Ces fonctions sont orthogonales;

2° Leurs paramètres différentiels du premier ordre sont égaux;

3° Leurs paramètres différentiels du second ordre sont nuls. Ces conditions sont suffisantes.

Ces trois propriétés se résument par la propriété suivante de la fonction $f + i\varphi$ potentiel complexe :

Cette fonction a ses deux paramètres différentiels nuls.

Si je pouvais déterminer une fonction de $x, y, z$ à coefficients imaginaires $U + iV$ jouissant de ces deux propriétés U pourra être considéré comme la fonction potentielle d'un écoulement irrotationnel à trois dimensions, s'écoulant autour de l'une quelconque des surfaces $V = \text{const.}$

D'autre part, de cet écoulement initial on pourra déduire une infinité d'autres en prenant une fonction analytique

$$F(U + iV) = U_1 + iV_1.$$

Le problème est donc ramené à la recherche d'une fonction $U + iV$ dont les deux paramètres différentiels soient nuls.

On peut en trouver une infinité par le procédé suivant : Supposons que $\lambda = f(xyz\alpha)$ représente, si l'on donne à $\alpha$ une valeur constante, une famille de surfaces parallèles. On sait que $\lambda'^2_x + \lambda'^2_y + \lambda'^2_z$ est une fonction de $\lambda$, $\lambda'^2_x + \lambda'^2_y + \lambda'^2_z = F\lambda$. Si $\lambda_0$ est une racine de $F(\lambda) = 0$, l'équation $f(x, y, z, \alpha) = \lambda_0$ détermine une fonction $\alpha$ de $xyz$ dont le paramètre différentiel du premier ordre est nul. Pour que le paramètre du second ordre soit nul il faut que

$$f'^2_\alpha(f''_{x^2} + f''_{y^2} + f''_{z^2}) - f''_{\alpha^2}(f'^2_x + f'^2_y + f'^2_z) = 0.$$

---

[1] Séance du 7 juillet 1930.

Il faudra donc que la famille de surfaces parallèles soit harmonique. Il faut donc trouver d'abord une fonction harmonique représentant des surfaces parallèles. Seuls, la sphère et le plan peuvent satisfaire à ces deux conditions. La sphère $\lambda = \frac{1}{\sqrt{(x-a)^2+(y-b)^2+(z-c)^2}}$ ne peut convenir car il faudrait prendre $\lambda_0 = 0$.

La seule solution sera donc donnée par la fonction du premier degré $Ax + By + Cz + D$ où ABCD sont des fonctions d'un paramètre $\alpha$. Les deux conditions seront remplies sous la seule condition : $A^2 + B^2 + C^2 = 0$.

Il existe une infinité de fonctions A, B, C de $\alpha$ satisfaisant à cette identité. Pour avoir tout d'abord un exemple simple, supposons $D = 0$ et prenons la solution simple

$$A = 2\alpha, \qquad B = 1 - \alpha^2, \qquad C = i(1 + \alpha^2)$$

$\alpha$ sera donné par l'équation

$$(y - zi)\alpha^2 - 2\alpha x - (y + zi) = 0,$$

d'où la solution

$$\alpha = \frac{y + zi}{r - x}, \qquad \text{où} \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Dans le cas général, l'équation qui donne $\alpha$ en fonction de $x$, $y$, $z$ :

$$(1) \qquad 2\alpha x + (1 - \alpha^2)y + i(1 + \alpha^2)z = f(\alpha),$$

ne sera généralement pas résoluble, mais si je pose $\alpha = U + Vi$, l'équation (1) équivaut aux deux équations

$$2Ux - (U^2 - V^2 - 1)y - 2UVz = \varphi(U, V)$$
$$2Vx - 2UVy + (U^2 - V^2 + 1)z = \psi(U, V),$$

où $\varphi$ et $\psi$ représentent deux fonctions conjuguées de U et de V. Ces deux équations représentent une congruence de droites et les surfaces $U = \text{const.}$, $V = \text{const.}$ sont donc deux familles de surfaces réglées se coupant deux à deux suivant une génératrice et orthogonales tout le long de cette droite. Un point U, V du plan complexe définit une droite de la congruence.

Les écoulements définis par la fonction potentielle U sont des écoulements dont les lignes de courant sont les trajectoires orthogonales des génératrices des surfaces V, et réciproquement. Les cylindres de l'écoulement plan sont donc remplacés par des surfaces réglées dont on peut faire varier la forme en faisant varier la fonction $f(\alpha)$, et la plupart des propriétés de l'écoulement plan pourront être transportées dans ce domaine.

La méthode remplaçant le cylindre par des surfaces réglées ne se prête pas à l'étude directe des écoulements autour de surfaces fermées, mais elle pourra peut-être y être étendue en considérant des surfaces de discontinuité. Dans tous les cas, elle donne un procédé de détermination de fonctions harmoniques à trois dimensions pouvant être utilisé pour l'étude générale des écoulements.

PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Les électrons dans les métaux et le classement des ondes de de Broglie correspondantes.* Note (¹) de M. L. **Brillouin**, présentée par M. J. Perrin.

1. Dans un réseau cubique d'ions positifs (maille $d$) se meuvent des électrons; aussi bien pour les électrons liés que pour ceux qui sont libres, les ondes de L. de Broglie sont du type suivant [2]

$$\Psi(x, y, z) = A(x, y, z)\, e^{-2\pi i(ax+by+cz)} \tag{1}$$

où A est une fonction périodique (de période $d$) en $x$, $y$ et $z$. Il y a alors indétermination dans le choix des coefficients $a$, $b$, $c$, car on peut aussi bien écrire

$$\left\{\begin{aligned} &\Psi = A'(x, y, z)\, e^{-2\pi i(a'x+b'y+c'z)},\\ &a' = a + \frac{l}{d}, \qquad b' = b + \frac{m}{d}, \qquad c' = c + \frac{n}{d},\\ &A'(x, y, z) = A(x, y, z)\, e^{\frac{2\pi i}{d}(lx+my+nz)}, \end{aligned}\right. \tag{2}$$

où $l$, $m$, $n$ sont trois entiers quelconques; la nouvelle fonction $A'$ a la même périodicité que A; nos coefficients $a$, $b$, $c$ ne sont donc déterminés qu'au module $\frac{1}{d}$ près.

On peut pourtant fixer un *numérotage vrai* de ces ondes, en passant à la limite, et supposant que les inégalités de potentiel dans le réseau s'effacent et tendent vers zéro; l'onde (1) numérotée correctement est celle qui se réduit alors à la forme

$$\Psi = A_0\, e^{-2\pi i(ax+by+cz)}, \tag{3}$$

(¹) Séance du 28 juillet 1930.

(²) Wittmer et Rosenfeld, *Zts. f. Phys.*, 48, 1928, p. 530. — F. Bloch, *Zts. f. Phys.*, 52, 1928, p. 559. — L. Brillouin, *Les Statistiques quantiques*, Presses Univ., Paris, 1930, Chap. VIII, p. 255.

avec une amplitude $A_0$ constante, et donne une onde plane ordinaire de L. de Broglie. Nous avons examiné, dans une Note précédente [1], ce problème où le potentiel est presque constant, et dessine à peine le réseau.

Nous avons vu que les conditions de Bragg conduisent à diviser l'extension en moments [2] (espace $a$, $b$, $c$) en zones concentriques, comprenant chacune un volume $\frac{1}{d^3}$.

2. Prenons N atomes, et réunissons-les en un réseau cubique du type précédent, de volume $V = Nd^3$; l'extension en moments $(a, b, c)$ se divisera en cellules [3] de grandeur $\frac{1}{V}$, et dans chaque *zone* nous aurons N *cellules*, correspondant à N ondes stationnaires $\psi$ du volume V.

Soit $E_0$ un niveau d'énergie de l'atome isolé; ce niveau se trouve reproduit N fois dans le réseau, et ce système N fois dégénéré se résout en N ondes d'énergies différentes [4]; ces N ondes remplissent une des zones précédemment trouvées; chaque zone correspond à l'un des niveaux $E_0$ de l'atome isolé. Si l'atome possède (isolé) un électron de valence sur un niveau $n$, cet électron viendra, dans le réseau, se placer dans la $p^{\text{ième}}$ zone de longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$

$$(4)\qquad p = \sum_{m=1}^{m=n-1} m^2 = \frac{(n-1)n(2n-1)}{6} \approx \frac{n^3}{3}, \qquad \bar{\lambda} = d\left(\frac{4\pi}{3p}\right)^{\frac{1}{3}} \approx \frac{2d}{n}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

suivant la formule (8) de notre Note précédente.

3. Chaque zone peut, au moyen de transformations du type (2), être représentée dans la zone centrale

$$(5)\qquad -\frac{1}{2d} < a' < \frac{1}{2d}, \qquad -\frac{1}{2d} < b' < \frac{1}{2d}, \qquad -\frac{1}{2d} < c' < \frac{1}{2d}.$$

---

(1) L. Brillouin, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 198.

(2) La constante de Planck $h$ étant prise pour unité de moment.

(3) Les cellules d'extension en phase sont $h^3$; celles d'extension en moment $\frac{h^3}{V}$. Mais nous mesurons les moments en unités $h$, ce qui nous donne $\frac{1}{V}$. Nous employons ici la méthode élémentaire, où l'on n'introduit pas le pivotement de l'électron dans la définition des ondes, ou des cellules correspondantes; on pourra alors placer 2 électrons sur chaque onde (ou cellule). Ceci explique l'absence du facteur usuel 2 dans la formule (4) dénombrant les divers niveaux de nombre quantique total $m$ donné.

(4) F. Bloch, *loc. cit.*, p. 561.

Il faudra une transformation (2) particulière pour chaque *sous-section* de la zone; mais une fois ces transformations faites, on aura un puzzle remplissant exactement le cube (5); en reclassant ainsi les ondes, on leur fait correspondre des longueurs d'onde apparentes comprises entre $\infty$ et $2d$; on constate que l'énergie est toujours une fonction continue des nouveaux nombres $a'$, $b'$, $c'$.

Considérons la $p^{\text{ième}}$ zone, attribuée aux *électrons libres;* en la ramenant ainsi tout entière dans la première zone, nous obtenons pour les ondes un *numérotage apparent* $a'b'c'$, celui-même que nous trouverions en négligeant le volume des ions et en les considérant comme des charges $+e$ ponctuelles. L'*hypothèse des électrons libres* consiste en ceci, qu'on admet pour l'énergie des ondes une expression

$$(6) \qquad E = P_0 + \frac{h^2}{2m^*}(a'^2 + b'^2 + c'^2)$$

comme pour des électrons libres dans une enceinte à potentiel moyen $P_0$.

Il s'agit ici d'un problème analogue à celui du numérotage des orbites externes, où l'on distingue le nombre vrai de quanta $n$ et le nombre apparent $n^*$ qui figure dans la formule de Rydberg pour l'énergie. Dans la formule (6), la masse apparente $m^*$ peut différer beaucoup de la masse vraie $m_0$ des électrons.

OPTIQUE. — *Les variations des intensités relatives dans le spectre de résonance du sélénium.* Note [1] de M. **Louis Natanson**.

Les intensités relatives des raies dont l'émission accompagne les transitions des atomes ou des molécules à partir d'un même état initial d'excitation dans divers états inférieurs, dépendent des probabilités de chacune de ces transitions. Il a été généralement admis que ces probabilités sont constantes pour un état initial donné. Des faits ont cependant été observés qui ne confirment point cette manière de voir [2].

Nous avons mesuré les intensités des raies dans une série de résonance des molécules $Se^2$ excitées par la raie 4047 Å du Hg. Nous photographions le spectre :

---

[1] Séance du 4 août 1930.

[2] C. J. Christensen et G. K. Rollefson, *Phys. Rev.*, 2e série, **34**, 1929, p. 1157. — P. Swings, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 965; *Z. f. Phys.*, **61**, 1930, p. 681.

A. A une pression de vapeur du Se de 4$^{mm}$ de Hg :
B. A une pression de 35$^{mm}$ de Hg ;
C. A une pression de 35$^{mm}$ de Hg, le faisceau excitateur étant déplacé de façon que la lumière de fluorescence traverse une couche de vapeur plus épaisse que dans B avant d'arriver à la fente du spectrographe.

La température a été de 600° C. dans tous les cas. Nous avons calculé les intensités en comparant, à l'aide d'un microphotomètre-enregistreur, les trois spectres, auxquels nous venons de faire allusion, aux spectres-étalons d'une lampe à incandescence. Le tableau ci-dessous contient les résultats obtenus. Convenons d'appeler *gauche* et *droite* les composantes d'un doublet placées respectivement du côté des ondes courtes et du côté des ondes longues du spectre. Par $I_A$, $I_B$ et $I_C$ nous désignons les intensités dans les trois cas énumérés, en admettant pour unité de l'intensité celle de la composante gauche du troisième terme positif.

| | $I_A$. | | $I_B$. | | $I_C$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Terme. | *g.* | *d.* | *g.* | *d.* | *g.* | *d.* |
| 1.... | – | 0,79 | – | 0,49 | – | 0,98 |
| 2.... | 1,00 | 0,93 | 1,24 | 1,03 | 1,87 | 1,10 |
| 3.... | 1,00 | 1,07 | 1,00 | 1,56 | 1,00 | 1,33 |
| 4.... | 0,34 | 0,39 | 0,97 | 1,20 | 0,70 | 1,03 |
| 8.... | 0,25 | 0,30 | 0,38 | 0,59 | 0,38 | 0,53 |
| 9.... | 0,17 | 0,18 | 0,41 | 0,56 | 0,48 | 0,60 |

Il nous a été impossible de calculer les intensités des autres termes à cause de la proximité soit des raies du Hg, soit des termes d'autres séries de résonance. Dans tous les doublets, l'intensité de la composante droite rapportée à celle de la composante gauche augmente avec la pression, bien que dans certains cas l'absorption de la vapeur tende à la diminuer. Le second terme présente la seule exception probablement à cause de l'absorption particulièrement forte de la composante droite dans ce doublet. En général le phénomène est beaucoup moins manifeste que celui tout à fait analogue, qui a été observé par M. Swings dans le spectre du soufre [2]. En comparant les termes de vibration l'un à l'autre on trouve aussi des variations des intensités relatives parmi lesquelles certaines ne s'expliquent non plus par l'absorption. Ces résultats semblent bien indiquer que les probabilités des transitions aussi bien entre les niveaux de rotation qu'entre ceux de vibration sont sujettes à des variations et dépendent de la pression, elles dépendent par conséquent de ce qui se passe dans le voisinage d'une molécule donnée. Notons que dans le cas que nous avons étudié ici, la grande majorité des

molécules ne subit probablement pas de chocs entre l'acte de l'absorption et celui de l'émission puisque les bandes entourant les doublets de résonance sont extrêmement faibles. On sait en effet que le spectre de résonance dégénère en spectre de bandes lorsque les chocs deviennent suffisamment fréquents.

Les données des colonnes $I_B$ et $I_C$ du tableau ci-dessus nous permettent encore d'entrevoir de quelle manière les états de vibration sont distribués parmi les molécules de la vapeur. Nous pouvons admettre que la quantité $\frac{I_B - I_C}{I_B}$ varie dans le même sens que la concentration des molécules capables d'absorber une raie. Cette expression ayant été calculée pour toutes les raies, nous avons trouvé que le nombre des molécules portées dans un état de vibration augmente avec le nombre quantique de cet état jusqu'à une valeur maxima et diminue ensuite. La distribution des états de vibration parmi les molécules présente donc une certaine analogie avec celle des vitesses de l'agitation thermique.

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction des dérivés magnésiens sur les sulfochlorures.* Note (¹) de M. **René Truchet**, présentée par M. C. Matignon.

En collaboration avec M. Bourguel (²), j'ai montré récemment que, dans l'action des arylsulfochlorures sur les dérivés sodés acétyléniques, le Cl et le Na s'échangent en donnant un dérivé acétylénique chloré et du sulfate de sodium. Le groupement MgBr des magnésiens acétyléniques jouant le même rôle que le sodium des dérivés sodés, la même réaction devait se produire en remplaçant ceux-ci par ceux-là :

$$ArSO^2Cl + C^6H^5 - C \equiv CMgX \rightarrow ArSO^2MgX + C^6H^5C \equiv CCl.$$

L'expérience ayant confirmé cette hypothèse, j'ai été amené à reprendre l'étude de la réaction des sulfo-chlorures sur les magnésiens en général. Wedekind et Schenk (³), Hepworth et Clapham (⁴) avaient déjà étudié la question, et n'avaient signalé que la formation de petites quantités de sul-

(¹) Séance du 16 juillet 1930.
(²) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 753.
(³) *D. Ch. Ges.*, 54, 1921, p. 1604.
(⁴) *Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 1188.

fures, de sulfoxydes et parfois de sulfones (rendement total inférieur à 10 pour 100 dans le cas des magnésiens de la série grasse).

Par analogie avec les résultats précédents, je pensais obtenir des dérivés chlorés et des acides sulfiniques, puis, par une réaction secondaire sur laquelle je reviendrai plus loin, un peu de sulfures et de sulfoxydes : la réaction principale étant

$$ArSO^2Cl + RMgX = ArSO^2MgX + RCl.$$

Mes recherches étaient déjà commencées quand j'ai eu connaissance d'un Mémoire tout récent de Gilmann et Fothergill ([1]), dans lequel ces auteurs étudient la question et où ils indiquent la réaction précédente.

Mes résultats confirment les leurs dans les parties communes et ils les complètent sur quelques points.

Avec les magnésiens acétyléniques, la réaction est lente, et ne donne lieu qu'à un faible dégagement de chaleur. On obtient les dérivés acétyléniques chlorés avec des rendements qui varient de 35 à 40 pour 100 :

$C^6H^5C \equiv CMgBr$ et $C^6H^5SO^2Cl$ : 37 pour 100 (Gilmann et Fothergill indiquent 2 pour 100);

$C^6H^5C \equiv CMgBr$ et $CH^3C^6H^4SO^2Cl$ : 40 pour 100;

$C^5H^{11}C \equiv CMgBr$ et $C^6H^5SO^2Cl$ : 35 pour 100.

Il se forme simultanément des acides sulfiniques, mais en proportion nettement inférieure (25 pour 100 en moyenne).

Les acides sulfiniques ont été isolés au moyen du précipité qu'ils donnent avec une solution concentrée de chlorure ferrique, et caractérisés ensuite par leurs points de fusion et par le point de fusion du mélange avec de l'acide pur préparé directement.

Avec le bromure d'éthylemagnésium, la réaction est vive quand on verse le magnésien dans le sulfochlorure. Chaque goutte qui tombe produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau ; cependant l'éther ne s'échauffe que lentement.

Le chlorure d'éthyle qui se dégage est arrêté au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel ; il est obtenu mélangé d'éther ; il commence à bouillir à 15° et donne la flamme verte au fil de cuivre. Par passage sur de la chaux vive, portée au rouge et après décomposition par l'eau, on obtient un sel halogéné de calcium qui exige $91^{cm^3},6$ de $NO^3AgN/10$ pour préci-

---

([1]) *Am. chem. Soc.*, 51, 1929, p. 3051.

piter complètement. Le précipité obtenu pèse $1^g,309$, calculé pour AgCl : $1^g,314$; calculé pour AgBr : $1^g,795$.

La recherche du brome sur ce précipité n'a donné aucun résultat; la recherche du chlore par le chlorure de chromyle et par la transformation en hypochlorite a été positive.

L'acide sulfinique correspondant au sulfochlorure employé a toujours été isolé en quantité importante (32 pour 100 avec le benzène sulfochlorure). Le chlorure d'éthyle n'a pu être dosé parce que mélangé d'éther.

En plus de ces produits de la réaction principale, j'ai retrouvé les résultats de Wedekind et Schenk et de Nepworth et Clapham : formation d'une petite quantité de sulfure $C^6H^5-S-C^2H^5$ et de sulfoxyde $C^6H^5-SO-C^2H^5$.

Avec l'iodure de méthyle magnésium, les résultats sont analogues : formation d'acide sulfinique, de chlorure de méthyle (retenu dans un mélange de neige carbonique et d'acétone) et d'un peu de sulfure $C^6H^5-S-C^2H^3$.

Je n'ai trouvé de sulfone ni dans l'un, ni dans l'autre cas. Il semble que les sulfones signalées par Gilmann avec $C^6H^5MgBr$ et $CH^3C^6H^4MgBr$ ne se forment qu'avec les magnésiens aromatiques. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Gilmann et ses élèves dans l'action des paratoluène-sulfonates sur les magnésiens [1].

La présence d'une petite quantité de sulfoxyde n'a pas été expliquée d'une manière satisfaisante. On a parlé de réduction de sulfone par un excès de magnésien; mais l'expérience directe montre qu'il n'y a pas réaction. J'ai pensé qu'il pouvait y avoir réaction entre le sulfinate qui prend naissance et l'organomagnésien :

$$ArSO-OMgX + RMgX \rightarrow Ar-\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{S}\begin{cases}OMgX\\OMgX\end{cases} \rightarrow Ar-SO-R + MgO, MgX^2.$$

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai fait réagir $22^g$ de $C^2H^5MgBr$ ($2^{mol}$) sur $14^g$ de $C^6H^5SO^2H$ ($1^{mol}$). Après avoir chauffé pendant 3 heures et décomposé par l'eau suivant la méthode ordinaire, j'ai chassé l'éther et entraîné par la vapeur d'eau. Le produit de l'entraînement séché, m'a donné $5^g$ d'un mélange de sulfure $C^6H^5SC^2H^5$ (éb. 103° sous $14^{mm}$) et de sulfoxyde $C^6H^5SOC^2H^5$ (éb. 148° sous $14^{mm}$).

---

(1) *Am. chem. Soc.*, 45, 1923, p. 839, et 47, 1925, p. 2047.

La petite quantité de sulfure qui s'est formée provient de l'action du magnésien sur le sulfoxyde (1).

Enfin j'ai retrouvé dans les eaux de lavage alcalines 8g d'acide sulfinique.

En résumé, pour expliquer l'action des magnésiens sur les sulfochlorures aromatiques, il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'hexavalence du soufre. Il se produit d'abord une réaction analogue à une double décomposition, puis intervient une réaction secondaire d'un type bien connu : réaction d'un magnésien sur une double liaison S = O.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation de peroxydes dans l'oxydation directe des hydrocarbures par l'air.* Note (2) de MM. **P. Mondain-Monval** et **B. Quanquin**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

Nous avons exposé dans une précédente Note (3) les résultats obtenus dans l'oxydation directe des hydrocarbures par l'air à une température voisine de 300°. Faisant passer dans un tube de verre chauffé à cette température un mélange d'air et de vapeurs d'hydrocarbures (pentane, hexane, octane, essences commerciales pour automobiles) nous constations corrélativement à une notable poussée de température accompagnée d'une luminescence bleuâtre, la formation d'aldéhydes et d'anhydride carbonique, l'apparition de fumées blanches épaisses et la condensation, à côté d'hydrocarbure non oxydé, d'une grosse goutte huileuse de couleur jaunâtre. Nous nous sommes attachés à l'étude de cette substance huileuse et ce sont les résultats obtenus que nous présentons aujourd'hui, résultats qui mettent indiscutablement en évidence la formation de peroxydes organiques de nature particulière.

Cette substance, légèrement acide, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans les hydrocarbures, a été rectifiée sous vide au bain-marie. Elle possède comme le produit rectifié des propriétés oxydantes et des propriétés spéciales remarquables.

---

(1) Grignard, *Comptes rendus*, **150**, 1910, p. 1177. — Hepworth et Clapham, *Chem. Soc.*, **119**, 1921, p. 1188.

(2) Séance du 4 août 1930.

(3) Mondain-Monval et Quanquin, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 917, et *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, **96**, 1930, p. 265.

*Propriétés oxydantes.* — L'action de la substance huileuse sur l'iodure de potassium en cristaux ou en solution aqueuse concentrée, avec ou sans addition d'acide, est des plus vives. On voit immédiatement se développer une forte coloration brune due à la mise en liberté de l'iode. En même temps, la masse s'échauffe sensiblement et la réaction prend en quelques secondes une allure si violente que le liquide peut être projeté hors du tube à essai. En même temps, il se dégage un gaz combustible formé en majeure partie d'hydrogène.

Une goutte de la substance ajoutée à une solution acétique de bichromate de potassium en présence d'éther donne très nettement la coloration bleue de l'acide perchromique. La même substance oxyde instantanément une solution de chlorure titaneux, dont la couleur passe du violet à l'orangé. Ajoutée enfin, après neutralisation par la soude, à une solution aqueuse d'hydroquinone, une petite quantité de liquide huileux donne lieu à une coloration brune et à un dépôt de quinhydrone.

Ces réactions d'oxydation ont toujours lieu avec une telle netteté et parfois même une telle violence qu'on ne peut douter de la présence dans la substance huileuse d'un corps possédant une fonction peroxyde.

*Propriétés particulières.* — Si l'on ajoute de la soude ou de la potasse caustique normale à une petite quantité de produit huileux, une vive réaction s'amorce avec forte élévation de température. Le liquide est le siège d'une très vive effervescence et il se dégage un gaz combustible. Si l'on emploie une solution de soude concentrée, la réaction prend presque une allure explosive. Le gaz combustible a été recueilli et soumis à une combustion sur l'oxyde de cuivre au rouge. Il est constitué principalement par de l'hydrogène souillé de petites quantités d'hydrocarbures gazeux. On constate en outre la présence de formiate de sodium et d'alcool méthylique dans la solution.

Lorsque l'on chauffe doucement la substance huileuse, il se produit vers 200° un dégagement gazeux qui s'emballe aussitôt et peut même se terminer par une petite explosion. Cette décomposition est exothermique comme nous avons pu le constater directement en utilisant comme calorimètre un petit bloc de cuivre chauffé à 240°, dans lequel on projette la substance huileuse. Cette décomposition exothermique est en outre accompagnée de trois phénomènes qui éclairent de façon singulière les expériences que nous avons effectuées antérieurement à la pression atmosphérique et sous pression : 1° luminescence bleuâtre, sorte de flamme froide que nous avons pu observer, même en atmosphère d'azote; 2° production d'une quantité importante d'aldéhydes, en particulier de formol; 3° formation de fumées blanches.

La décomposition par la chaleur de la substance huileuse nous a amenés à abaisser la température de notre tube d'oxydation pour la préparation de cette substance. En nous maintenant à quelques degrés au-dessous de l'apparition des fumées, nous avons considérablement augmenté le rendement de la préparation, jusqu'à obtenir à partir de 70$^g$ d'hexane 20 à 25$^{cm^3}$ de la substance huileuse.

L'instabilité de la substance huileuse se manifeste déjà à la température ordinaire. Abandonnée à elle-même, elle se décompose lentement avec un très léger dégagement gazeux qui s'accélère au contact des matières poreuses. Sa richesse en aldéhydes augmente, en même temps que ses propriétés oxydantes deviennent de moins en moins intenses.

Ces propriétés assurément remarquables de la substance huileuse, laquelle agit tantôt comme oxydant tantôt comme réducteur, la désignent nettement comme appartenant à cette catégorie de peroxydes dont le monométhylhydroperoxyde $CH^3 - O - O - H$ est le terme le plus simple et vient d'être étudié à nouveau par Rieche et Hitz [1]; ce peroxyde étant préparé par ces auteurs d'une façon tout à fait différente, en faisant réagir l'eau oxygénée sur le diméthylsulfate en présence de potasse. Les propriétés particulières de ce peroxyde se confondent d'une façon remarquable avec celles de notre substance huileuse, entre autres l'action sur les alcalis avec dégagement d'hydrogène et formation de formiate et d'alcool et la décomposition exothermique par la chaleur avec formation de formol, phénomènes pour lesquels ces auteurs proposent différents mécanismes de réaction. Il est bien évident que dans le cas de notre substance huileuse, nous avons affaire à un mélange de plusieurs peroxydes analogues, mais les résultats obtenus nous révèlent au moins l'existence du monométhyl et du monoéthylhydroperoxyde.

La formation de ces alkylhydroperoxydes au cours de l'oxydation par l'air des vapeurs d'hydrocarbures (et ainsi que nous le montrerons ultérieurement de beaucoup d'autres matières organiques) puis leur décomposition exothermique à température plus élevée explique très aisément l'inflammation spontanée des mélanges détonants et les phénomènes d'explosion *sans flamme* que nous avons signalés précédemment, soit à la pression atmosphérique, soit sous pression au cours d'un chauffage progressif. Elles apportent également un appui expérimental sérieux aux théories du « choc » et des antidétonants dans les moteurs, en particulier à celle où M. Dumanois impute à la décomposition explosive de peroxydes hypothétiques la détonation de la phase gazeuse, à la manière du fulminate de mercure suivant sa propre comparaison.

---

(1) A. Rieche et F. Hitz, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2460.

BOTANIQUE. — *Les premières phases du développement du gamétophyte chez* Lophocolea cuspidata *Limpr. et chez* Chiloscyphus polyanthus (L.) *Corda*. Note (¹) de M. G. CHALAUD, transmise par M. Molliard.

Les deux espèces étudiées ont été ensemencées sur milieu Marchal (ou sur Marchal modifié par Kilian), à la fois dans des fioles de Roux et dans des boîtes de Pétri. Les premières contenaient le milieu nutritif solidifié par addition de gélose; ensemencées le 1er mars 1929, elles n'ont pas été ouvertes depuis cette date, sauf pour être arrosées à l'aide d'eau distillée. Les boîtes de Pétri étaient garnies d'une épaisse couche de rondelles de papier filtre; j'en ai ensemencé un grand nombre (environ 10 boîtes pour chaque espèce) le 2 mars 1929, puis le 7 mars 1930; ce sont elles qui m'ont fourni le matériel d'études; stérilisées comme les fioles de Roux, elles peuvent conserver les cultures pendant 5 à 6 mois, jusqu'à un stade où la forme adulte est atteinte; en les sacrifiant l'une après l'autre, on peut facilement échelonner ses études. On obtient des préparations fixées en enlevant, en même temps que les jeunes protonémas, le fragment de papier filtre auquel ils adhèrent de bonne heure et en le portant successivement dans le fixateur, le bain de lavage, le bain de mordançage, le ou les colorants, etc., jusqu'au xylol. Il suffit à ce moment, sous la loupe binoculaire, de faire glisser les filaments protonémiques dans la goutte de baume pour obtenir des préparations définitives. Ce procédé est indispensable pour étudier notamment les noyaux du protonéma, sur lesquels il n'existe jusqu'à présent, à ma connaissance, aucun travail.

Les résultats que j'ai obtenus par cette méthode nouvelle sont consignés dans une étude qui paraîtra aux *Annales Bryologici* de la Haye (1931), ils peuvent être résumés de la façon suivante :

1° Quand le filament protonémique est simple, la croissance est terminale; elle a lieu suivant un mode décrit chez diverses Algues (*Sphacelaria*, *Stypocaulon*, ...).

2° Il existe un accroissement intercalaire et il n'est pas rare de voir une cellule du filament se diviser et même donner naissance à une branche fille, véritable ramification du protonéma.

3° Par suite d'un changement dans l'orientation du fuseau, la cellule de

(¹) Séance du 4 août 1930.

base du filament (restée enfermée dans l'exospore) peut donner naissance à un nouveau filament.

4° Contrairement à l'opinion actuellement classique, la même spore peut donner plusieurs tiges. Je n'ai pu observer ce fait que très incomplètement chez *Lophocolea*, mais il était courant dans une de mes cultures de *Chiloscyphus*.

5° La cellule terminale du filament protonémique se cloisonne parfois sur deux faces, avant de se transformer en une cellule initiale à trois faces, fonctionnant à l'intérieur du massif de tissus méristématiques d'où émerge la jeune tige. Mais il n'y a pas nécessairement passage à l'initiale à trois faces par l'intermédiaire d'une initiale à deux faces; le plus souvent l'initiale à trois faces se découpe dans un massif pluricellulaire d'abord indifférencié.

6° Dans les tiges très jeunes, il est facile d'observer directement le point végétatif, par suite de l'absence de bourgeon terminal; on peut ainsi rétablir l'ordre de succession des derniers segments et se rendre compte de la manière dont est construite la jeune tige.

7° Il n'y a pas de véritable dichotomie chez ces deux Hépatiques; les rameaux terminaux se forment aux dépens d'un demi-segment, ainsi que l'avait décrit Leitgeb.

8° En dehors des ramifications terminales, il existe, chez *Lophocolea*, des rameaux adventifs naissant des cellules superficielles de la tige ou des cellules de la feuille (rameaux épiphylles).

La deuxième partie renferme la première étude cytologique sur le protonéma; les noyaux ont été étudiés à l'aide du Bouin ou du Morel-Dalous; le vacuome à l'aide du rouge-neutre, les oléocorps à l'aide du Flemming; l'observation directe et le Regaud ont servi à étudier le plastidome et le chondriome.

1° La spore et les premières cellules qui en sont issues contiennent un cytoplasme dense, en quantité importante; celui-ci est réduit à une couche mince, disposée le long des parois dans les protonémas développés; puis le cytoplasme redevient dense et opaque dans les points végétatifs qui se forment à l'extrémité ou sur les côtés du filament protonémique.

2° Les noyaux présentent l'organisation typique des noyaux de la plante adulte dont ils diffèrent seulement par leurs dimensions réduites (dans les milieux expérimentés).

3° Les rhizoïdes apparaissent à des moments très différents, même dans des cultures sur milieu identique, soumis aux mêmes conditions de tempé-

rature, de lumière et d'humidité. Le noyau est le plus souvent engagé dans le rhizoïde; aux stades jeunes, les rhizoïdes renferment des plastes; ceux-ci disparaissent progressivement, après s'être étirés et aplatis en forme de lentilles biconvexes; en même temps, les rhizoïdes sont envahis par une énorme vacuole.

4° Il existe un vacuome dans toutes les cellules; quand il se forme une ramification ou quand une cellule se divise, les vacuoles sont réparties en parts à peu près égales entre les deux cellules-filles; filamenteuses dans la spore et les premières cellules qui en dérivent, les vacuoles sont volumineuses dans le protonéma développé et redeviennent filamenteuses dans les méristèmes des jeunes points végétatifs.

5° Le plastidome existe dans la spore au moment où elle est libérée de sa capsule; on retrouve les plastes dans les premières cellules du filament et à toutes les phases de son existence; dans les points végétatifs qui se constituent, l'initiale renferme également des plastes.

6° La cellule initiale des jeunes gamétophytes renferme de même de fines gouttelettes sphériques qui ne sont certainement pas sans rapport avec les oléocorps des tiges adultes (ergastome différencié de P. Gavaudan).

7° Il m'a été impossible d'observer les éléments du chondriome dans la spore mûre, malgré de bonnes préparations au Regaud et une surcoloration à l'hématoxyline; les cellules protonémiques renferment des mitochondries nombreuses et de petite taille; la cellule terminale contient à la fois des mitochondries et des chondriocontes.

La séance est levée à 15h15m.

A. Lx.